

51

Int. Cl.:

C 07 c, 149/02

B1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 23/03

10

11

21

22

43

44

# Auslegeschrift 1 768 826

Aktenzeichen: P 17 68 826.5-42

Anmeldetag: 4. Juli 1968

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 26. August 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von niederen aliphatischen Mercaptanen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,  
6000 Frankfurt

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Schreyer, Gerd, Dr., 6454 Großauheim;  
Weigert, Wolfgang, Dr., 6050 Offenbach

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

—

DT 1 768 826

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von aliphatischen Mercaptanen, d. h.  $C_1$ - $C_4$ -Mercaptanen, vorzugsweise von Methylmercaptan. Es ist bekannt, Methylmercaptan durch katalytische Umsetzung von Methanol oder Dimethyläther und Schwefelwasserstoff herzustellen. Dabei werden z. B. Thoriumoxid (s. USA.-Patentschrift 2 685 505), Aluminiumoxid (s. deutsche Patentschrift 1 134 368) und mit verschiedenen Substanzen aktiviertes Aluminiumoxid (s. USA.-Patentschriften 2 820 061, 2820 062 und 2 820 063, deutsche Patentschrift 1 151 796) als Katalysatoren eingesetzt. Besonders Kaliumwolframat auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid begünstigt die Bildung von Methylmercaptan (a. a. o.). Dieser Katalysator ist nicht nur aktiv, sondern auch weitgehend spezifisch für die Darstellung von Methylmercaptan.

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, das aus nicht umgesetzten Ausgangsstoffen, dem Mercaptan, den entsprechenden Dialkylsulfiden und Dialkyläthern sowie Wasser und inerten Gasen besteht.

Im Falle von Methylmercaptan setzt sich das Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Methanol sowie aus Wasser, Methylmercaptan und den als Nebenprodukten entstehenden Dimethylsulfid und Dimethyläther sowie aus den im Sinne der Reaktion inerten Gasen, wie z. B. Methan, Kohlenoxiden, Wasserstoff und Stickstoff, zusammen. Durch mehrere hintereinandergeschaltete fraktionierte Destillationen und Absorptionen bei erhöhten Drücken gehen Produktanteile verloren, die noch in dem abgetrennten Schwefelwasserstoff vorhanden sind. Ein Teil des Schwefelwasserstoffs muß aus dem Prozeßkreislauf ausgeschleust werden, um in dem rezyklierten Schwefelwasserstoff keine inerten Produkte anzureichern (s. USA.-Patentschrift 2 808 441).

Ebenso ist bei der beschriebenen Aufarbeitung durch Absorption die Gewinnung eines schwefelwasserstofffreien Mercaptans nicht möglich. Nach der deutschen Patentschrift 1 134 368 ist es bekannt, die Reaktion zur Gewinnung von Methylmercaptan und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bei sehr hohen Drücken, vorzugsweise 17,5 bis 24,5 atm, vorzunehmen. Hierfür ist ein besonderer Aufwand an Energien und Druckapparaturen nötig. Es kommt hinzu, daß Verluste an Methylmercaptan und Schwefelwasserstoff durch die bei dem erhöhten Druck erhöhte Löslichkeit im Wasser entstehen, so daß gewisse Anteile der genannten Stoffe mit dem Abwasser fortgehen.

Ziel der Erfindung ist die Einschränkung dieser Verluste, die praktisch quantitative Gewinnung des Mercaptans, das weniger als 0,02% Schwefelwasserstoff enthält und die Vermeidung von Abwässern, die ohne größere Aufarbeitung nicht in das Kanalnetz oder in Flüsse gegeben werden können.

Es wurde nun gefunden, daß sich niedermolekulare, aliphatische Mercaptane, die frei von Schwefelwasserstoff sind, in praktisch quantitativer Ausbeute mit geringem technischem Aufwand erhalten lassen, wenn die den Reaktor verlassenden Umsetzungsgemische, die bei der katalytischen Umsetzung der entsprechenden primären aliphatischen Alkohole und Schwefelwasserstoff anfallen und die im wesentlichen Alkylmercaptan, Dialkylsulfid, Dialkyläther, Alkohol, Schwefelwasserstoff und Wasser enthalten, bei einem Druck von höchstens 10 atü und einer Temperatur von 10 bis 140°C destilliert werden, und die gasförmige Phase von mitgeführten Anteilen, in erster Linie Alkyl-

mercaptan und Dialkylsulfid im Gegenstrom ausgewaschen und das beladene Waschmittel zur Abtrennung des gelösten Schwefelwasserstoffs in den Arbeitsgang zurückgeführt wird, worauf der aus der Abtriebskolonne anfallende praktisch schwefelwasserstofffreie Sumpf zusammen mit dem Waschmittel in weiteren Kolonnen aufgearbeitet wird.

Bei Verwendung einer separaten Waschkolonne wird das Waschmittel wieder auf die bei der Auftrennung verwandte Abtriebskolonne gegeben. Wird nur eine einzige Kolonne verwandt, so strömen die beladenen Waschflüssigkeiten aus dem oberen Teil der Abtriebskolonne dem aufsteigenden Gasgemisch entgegen, bevor sie den Sumpf erreichen.

In beiden Fällen werden Schwefelwasserstoff und Dialkyläther durch die entgegenströmenden Dämpfe ausgetrieben und gelangen entweder in die separate Waschkolonne bzw. in den oberen Teil der Abtriebskolonne. Hier werden Schwefelwasserstoff, Dialkyläther und die inerten Gase mercaptan- und dialkylsulfidfrei abgegeben und können zum größten Teil wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Ein kleinerer Teil muß ausgeschleust und verbrannt oder anderweitig verarbeitet werden, um die inerten Stoffe nicht zu sehr anzureichern. Die Größe dieses Teilstromes richtet sich nach der Reinheit des für die Reaktion eingesetzten Schwefelwasserstoffes. Je reiner dieser ist, um so geringer ist die ausgeschleuste Menge. Ein sehr geringer Teil dieser inerten Stoffe entsteht bei der Reaktion durch eine geringfügige Zersetzung des Methanols.

Es ist ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Maßnahme, daß schon in der ersten Stufe durch ein gekoppeltes Strippen und Waschen eine quantitative Trennung von Alkylmercaptan und Schwefelwasserstoff erfolgt. Es tritt daher weder Alkylmercaptan in dem über Kopf abgehenden Gasgemisch noch Schwefelwasserstoff im Sumpf auf. Gleichzeitig wird der größte Teil des in der Reaktion als Nebenprodukt entstandenen Alkyläthers zusammen mit dem Schwefelwasserstoff in den Reaktor zurückgeführt und dort auch noch zu Alkylmercaptan umgesetzt. Die Ausbeute wird dadurch erhöht, der Energieaufwand hierfür ist gering. Durch den gegenüber der deutschen Patentschrift 1 134 368 wesentlich geringeren Druck wird das Reaktionsgemisch von vornherein in günstigere Teilgemische aufgetrennt. Hierzu kommt die verringerte Löslichkeit der Alkylmercaptane und des Schwefelwasserstoffs in Wasser bei den geringeren Drücken. Dadurch werden einmal Verluste an diesen Stoffen, zum anderen schwer zu reinigende Abwässer vermieden.

Für diesen Prozeß werden — wie schon gesagt — sowohl Füllkörper wie auch Bodenkolonnen eingesetzt. Die Trennung kann sowohl in einer Kolonne mit einem Unterteil zum Strippen und einem Oberteil zum Waschen als auch in zwei einzelnen Kolonnen durchgeführt werden. Das Kühlen wird entweder innerhalb der Kolonne oder in einem separaten Kühler vorgenommen.

Als Waschmittel kommen einmal solche in Frage, die mit Wasser mischbar sind, wie die entsprechenden niederen aliphatischen Alkohole, besonders technische Methanole verschiedener Qualität bei der Darstellung von Methylmercaptan, außerdem aber auch mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel mit einem geringen Dampfdruck, wie z. B. aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische hochsiedende Kohlenwasserstoffe bzw. ihre Gemische, hochsiedende Alkohole oder Ester, Äther. Besonders geeignet sind alkylierte Ben-

zole mit Siedepunkten von über 160°C. Schließlich kann auch Wasser selbst als Waschmittel eingesetzt werden.

Die Erfindung wird im folgenden, beispielhaft für die Methylmercaptanherstellung, näher erläutert:

Das aus dem Reaktor kommende Gasgemisch wird in der Kolonne 1, die aus einem Oberteil 1a und einem Unterteil 1b besteht, in Teil 1b über Leitung 10 eingeführt und trennt sich in eine gasförmige Phase, die in erster Linie aus Schwefelwasserstoff, inerten Gasen, Dimethyläther und Methylmercaptan besteht und in den Oberteil 1a der Kolonne steigt, sowie in eine flüssige Sumpffase aus Methylmercaptan, Dimethylsulfid, Methanol, Wasser und Waschmittel, die am Boden 1b abläuft. Durch den Wärmeaustauscher 1d wird die Kolonne beheizt, durch 1c das abgehende Gas und der Rückfluß gekühlt bzw. kondensiert.

Wie schon ausgeführt, enthält das in den oberen Kolonnenteil 1a steigende Gasgemisch noch Methylmercaptan und Dimethylsulfid, die entsprechend ihren Dampfdrücken über den Kühler 1c hinaus mitgeführt werden. Um diese zu entfernen, wird über Leitung 13 das Waschmittel aufgegeben, das über die Füllkörper bzw. Böden dem Gas entgegenfließt und dabei Methylmercaptan und Dimethylsulfid aufnimmt. Das Waschmittel überführt sie in Teil 1b. Aus dem Waschmittel wird in diesem unteren Teil der Kolonne Schwefelwasserstoff und Dimethyläther ausgetrieben, so daß das Waschmittel zusammen mit Methylmercaptan, Dimethylsulfid, Wasser und Methanol als Sumpfprodukt schwefelwasserstofffrei anfällt.

Dieser Sumpf wird in den Mittelteil der Kolonne 2, die ebenfalls eine Boden- oder Füllkörperkolonne ist, eingeleitet. Methylmercaptan und Dimethylsulfid gehen über Kopf ab, Methanol, Wasser und Waschmittel fallen als Sumpfprodukte an.

Methanol geht entsprechend den Zusammensetzungen der azeotropen Gemische Dimethylsulfid-Methanol und Methylmercaptan-Methanol mit dem Kopfprodukt über. Falls ein Methanolgehalt in den Produkten Methylmercaptan und Dimethylsulfid stört, können die genannten Azeotrope durch zusätzliche Wassereinspeisung in den oberen Teil der Kolonne 2 auf extraktiv destillativem Wege getrennt werden.

Falls im Endprodukt, dem Methylmercaptan, Methanol jedoch nicht stört, enthält dieses so viel Methanol, wie es der Zusammensetzung des Azeotropes entspricht, d. h. etwa 1 bis 2% Methanol im Methylmercaptan. Geringe Wassermengen gehen immer über Kopf der Kolonne 2 und 3 mit über.

Das Kopfprodukt der Kolonne 2 wird — über Leitung 20 — in einer weiteren Füllkörper- oder Bodenkolonne 3 reindestilliert. Methylmercaptan fällt in einer Reinheit von über 98%, bei zusätzlicher Wassereinspeisung in Kolonne 2 von über 99,6% an und enthält weniger als 0,02% Schwefelwasserstoff.

Die Art der Wiedergewinnung des Waschmittels hängt von diesem selbst ab. Das Waschmittel wird aber in allen Fällen — im Gegensatz zum Stand der Technik (s. zum Beispiel Ind. Eng. Chem., Bd. I, S. 271 bis 276 [1962], — nicht gesondert, sondern mit den Sumpfen von Kolonne 1 und 2 gemeinsam aufgearbeitet.

Wird ein mit Wasser mischbares Waschmittel eingesetzt, wie Methanol, so wird der Sumpf aus Kolonne 2 über Leitung 40 in eine Füllkörper- oder Bodenkolonne 4 geleitet, die mit den Wärmeaustauschern 4c und 4d versehen ist und dort in das über Kopf abgehende Gemisch aus Waschmitteln und Methanol und das bei

der Reaktion gebildete Wasser getrennt, das als Sumpfprodukt abgezogen wird. Dieses Abwasser ist frei von Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan und anderen Geruchsstoffen und kann in das Kanalnetz oder in 5 Flüsse abgelassen werden.

Das Waschmittel mit dem geringen Anteil an bei der Reaktion nicht umgesetzten Methanol wird über die Leitungen 41, 42 und 13 wieder auf den Kopf der Kolonne 1a gegeben. Es führt sämtliche noch vorhandenen Geruchsstoffe mit sich. Ist das Waschmittel Methanol selbst, so kann vorzugsweise aus dem Waschmittelumlaufstrom über Leitung 41 die für die Reaktion benötigte Menge entnommen werden. Diese Menge wird dann über Leitung 13 durch frisches technisches 10 Methanol ersetzt. Ist das Waschmittel nicht mit Wasser mischbar, so wird der Sumpf der Kolonne 2 nach Abkühlen in einem Phasentrenngefäß aufgetrennt (nicht gezeigt). Das Waschmittel kann sofort wieder in Kolonne 1 eingesetzt werden. Soll die geringe Menge Methanol, die sich in dem aus der Reaktion stammenden Wasser befindet, wiedergewonnen werden, so wird das Wasser in bekannter Weise und ohne größeren Energieeinsatz methanol- und geruchsfrei destilliert.

Wird als Waschmittel Wasser eingesetzt, so wird nach dem Verlassen des Sumpfes der Kolonne 2 ein dem Reaktionswasser entsprechender Teil abgetrennt. Da dieser Teil geringe Mengen Methanol und Geruchsstoffe enthält, wird er in einer kleinen nicht gezeigten Kolonne von diesen befreit. Der übrige Teil des Sumpfproduktes kann nach Kühlen wieder zum Waschen in Kolonne 1b verwendet werden.

#### Beispiel 1

Als Beispiel für das Verfahren möge die Herstellung von Methylmercaptan dienen:

Ein den Reaktor verlassendes Gemisch mit der Zusammensetzung von 36,1 Gewichtsprozent Schwefelwasserstoff, 2,5 Gewichtsprozent Methanol, 38,4 Gewichtsprozent Methylmercaptan, 1,5 Gewichtsprozent Dimethyläther, 2,7 Gewichtsprozent Dimethylsulfid, 15,6 Gewichtsprozent Wasser und 3,2 Gewichtsprozent inerte Gase wurde über Leistung 10 in den Teil 1b der Kolonne 1 bei einem Druck von 7 atü eingespeist. Auf den Kopf der Waschkolonne wurden pro Kilogramm Methylmercaptan 2,5 kg Methanol zur Wäsche aufgegeben. Die Temperatur am Kopf des Kolonnenteils 1a betrug 25°C, unterhalb des Kühlers 48°C und im Sumpf (des Kolonnenteils 1b) 92°C. In dem am Kopf der Kolonne 1a abgehenden Gas, das vorwiegend aus Schwefelwasserstoff bestand, war kein Methylmercaptan und kein Dimethylsulfid nachzuweisen.

Das Sumpfprodukt der ersten Kolonne wurde in die zweite Kolonne eingespeist. Kurz unterhalb des Kopfes dieser Kolonne wurden pro Kilogramm Methylmercaptan 2,3 kg Wasser über Leitung 21 aufgegeben. Die Kolonne arbeitete unter 7 atü, hatte eine Sumpftemperatur von 149°C, eine Kopftemperatur von 72°C. Das Sumpfprodukt dieser Kolonne wurde in einer unter Normaldruck arbeitenden Kolonne 4 aufgetrennt. Der Ablauf 43 aus dieser Kolonne war geruchsfreies Wasser. Das Kopfprodukt wurde zum Teil zur Einspeisung in den Reaktor, zum übrigen Teil wieder für die Wäsche in Kolonne 1b verwandt. Der für den Reaktor 6 abgezweigte Teil (Leitung 41) wurde in der Wäsche in Kolonne 1 durch frisches Methanol 13 ersetzt. Aus dem Kopfprodukt der zweiten Kolonne wurde nach nochmaliger Destillation in der Kolonne 3 Methylmercaptan erhalten, das, nachdem es einen

Wasserabscheider 5 durchlaufen hatte, noch 0,015 Gewichtsprozent Schwefelwasserstoff und 0,15 Gewichtsprozent Methanol enthielt.

### Beispiel 2

Ein den Reaktor verlassendes Gemisch mit der Zusammensetzung von 36,1 Gewichtsprozent Schwefelwasserstoff, 2,5 Gewichtsprozent Methanol, 38,4 Gewichtsprozent Methylmercaptan, 1,5 Gewichtsprozent Dimethyläther, 2,7 Gewichtsprozent Dimethylsulfid, 15,6 Gewichtsprozent Wasser und 3,2 Gewichtsprozent inerte Gase wurde über Leitung 10 in den Teil 1b der Kolonne 1 bei einem Druck von 4 atü eingespeist. Auf den Kopf der Waschkolonne wurden pro Kilogramm Methylmercaptan 2,1 Liter Shellsol AB (Gemisch von alkylierten Benzolen mit der mittleren Summenformel  $C_{10}H_{14}$ ) zur Wäsche aufgegeben. Die Temperatur am Kopf des Kolonnenteils 1a betrug 25°C, unterhalb des Kühlers 48°C und im Sumpf (des Kolonnenteils 1b) 120°C. In dem am Kopf der Kolonne 1a abgehenden Gas, das vorwiegend aus Schwefelwasserstoff bestand, war kein Methylmercaptan und kein Dimethylsulfid nachzuweisen.

Das Sumpfprodukt der ersten Kolonne, das aus zwei Phasen bestand, wurde in die zweite Kolonne eingespeist. Kurz unterhalb des Kopfes dieser Kolonne wurden pro Kilogramm Methylmercaptan 2,3 kg Wasser über Leitung 21 aufgegeben. Die Kolonne arbeitete unter 4 atü, hatte eine Sumpftemperatur von 151°C, eine Kopftemperatur von 72°C. Das Sumpfprodukt dieser Kolonne wurde nach Kühlung in ein Phasentrenngefäß (nicht gezeigt) gegeben. Die leichtere Phase, die im wesentlichen aus dem Waschmittel Shellsol AB besteht, wurde auf die Kolonne 1 über Leitung 13 zurückgeführt. Die schwerere Phase, die im wesentlichen aus Wasser und dem sehr geringen Teil an nicht umgesetztem Methanol besteht, wird in Kolonne 4 geleitet. In dieser Kolonne wird das Methanol über Kopf abgetoppt und wieder als Ausgangsprodukt mit eingesetzt. Das Sumpfprodukt der Kolonne 4 fließt zum Teil über Leitung 21 auf Kolonne 2. Der Rest des Wassers wird verworfen. Bei Verwendung von Shell-

sol AB kann die Kolonne 4 sehr klein ausgelegt werden, da nur sehr wenig Methanol abgetrennt werden muß.

Aus dem Kopfprodukt der Kolonne 2 wurde nach nochmaliger Destillation in der Kolonne 3 ein Methylmercaptan erhalten, das, nachdem es einen Wasserabscheider 5 durchlaufen hatte, noch 0,015 Gewichtsprozent Schwefelwasserstoff und 0,15 Gewichtsprozent Methanol enthielt.

### Patentansprüche:

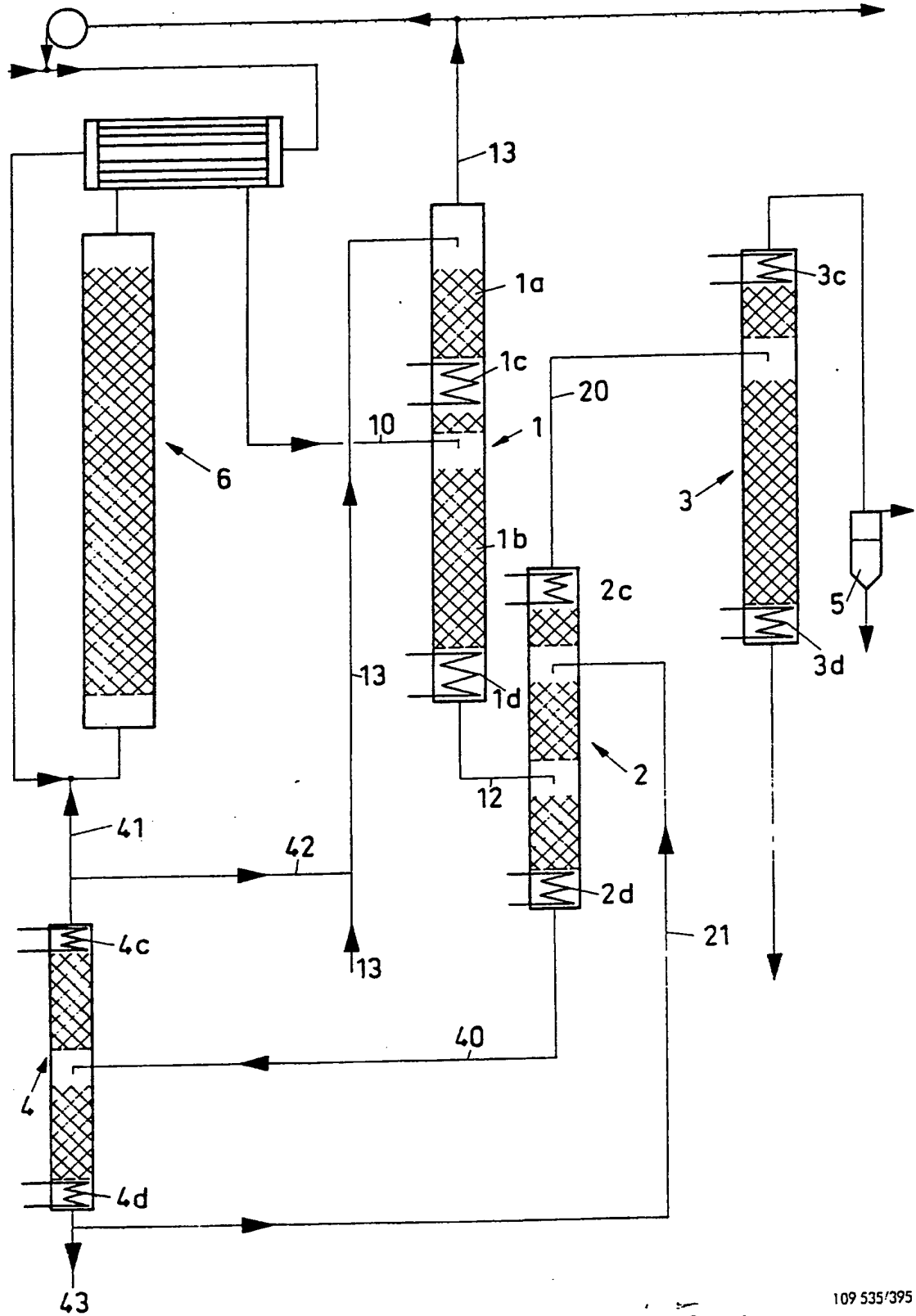
1. Verfahren zur Gewinnung von niedermolekularen, aliphatischen Mercaptanen aus Reaktionsgemischen, die bei der katalytischen Umsetzung der entsprechenden primären aliphatischen Alkohole und Schwefelwasserstoff anfallen und die im wesentlichen Alkylmercaptan, Dialkylsulfid, Dialkyläther, Alkohol, Schwefelwasserstoff und Wasser enthalten, durch destillative Auftrennung in eine flüssige und eine gasförmige Phase, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch bei einem Druck von höchstens 10 atü und einer Temperatur von 10 bis 140°C destilliert, die gasförmige Phase von mitgeführten Anteilen, in erster Linie Alkylmercaptan und Dialkylsulfid im Gegenstrom auswäscht und das beladene Waschmittel in den Arbeitsgang zurückführt, worauf der anfallende praktisch schwefelwasserstofffreie Sumpf zusammen mit dem Waschmittel destillativ aufgearbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Waschmittel niedere aliphatische Alkohole einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Waschmittel aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. ihre Gemische einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die azeotropen Gemische Methanol-Methylmercaptan und Methanol-Dimethylsulfid durch extraktive Destillation mit Hilfe von Wasser als Waschmittel auftrennt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



COPY